

PAT-NO: JP411049919A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 11049919 A**

TITLE: SAPONIFIED ETHYLENE-VINYL ACETATE
COPOLYMER COMPOSITION
AND MOLDED PRODUCT THEREFROM

PUBN-DATE: February 23, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NIMIYA, KENJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE

N/A

APPL-NO: JP09225665

APPL-DATE: August 6, 1997

INT-CL (IPC): C08L029/04, B29C055/02 , B32B027/28 , C08J005/18
, C08K013/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a saponified ethylene-vinyl acetate

copolymer composition allowing a continuous molding operation and excellent in

transparency, gas barrier properties and appearances of the film therefrom, and

the molded product formed from the composition.

SOLUTION: A **saponified ethylene-vinyl acetate** copolymer composition comprises (A) a **saponified ethylene-vinyl acetate** copolymer (hereinafter abbreviated to **EVOH**) having an ethylene content of 5-60 mol.% and a saponification degree of 90 mol.% or more, (B) an alkali and/or alkaline earth metal acetate salt, (C) acetic **acid**, (D1) phosphoric **acid** or (D2) an alkali metal hydrogenphosphate salt and (E) **water, wherein the content** of the alkali and/or alkaline earth metal acetate salt (B) is 5-300 ppm relative to the **EVOH** (A) (calculated as the metal), the content of the acetic **acid** (C) is 500 ppm or less, the content of the phosphoric **acid** (D1) or the alkali metal hydrogenphosphate salt (D2) is 5-300 ppm (calculated as phosphate), and the content of the water (E) is 10-140 parts by weight relative to 100 parts by weight of the **EVOH** (A). A molded product is manufactured by melt extruding an **EVOH** composition and orienting the resultant product with its **water content** being 5-50 wt.%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-49919

(43)公開日 平成11年(1999)2月23日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

FI

C08L 29/04

C08L 29/04

S

B29C 55/02

B29C 55/02

B32B 27/28

102

B32B 27/28

102

C08J 5/18

CES

C08J 5/18

CES

C08K 13/02

C08K 13/02

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-225665

(22)出願日

平成9年(1997)8月6日

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72)発明者 仁宮 賢二

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物及び

その成形物

(57)【要約】

【課題】 ロングラン性、透明性、ガスバリアー性、フィルム外觀等に優れたエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物及びその成形物を提供すること。

【解決手段】 エチレン含有量5~60モル%、ケン化度90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下EVOHと略す)(A)、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)、水(E)を含有してなり、かつ、該EVOH(A)に対して、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)の含有量が金属換算で5~300ppm、酢酸(C)の含有量が500ppm以下、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)の含有量がリン酸根換算で5~300ppm、水(E)の含有量が該EVOH(A)100重量部に対して10~140重量部であるEVOH組成物及び該EVOH組成物を溶融押出してなる成形物。更に溶融押出して得られた成形物を含水率5~50重量%で延伸してなる成形物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含有量5～60モル%、ケン化度90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物(A)、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)、水(E)を含有してなり、かつ、該共重合体ケン化物(A)に対して、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)の含有量が金属換算で5～300ppm、酢酸(C)の含有量が500ppm以下、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)の含有量がリン酸根換算で5～300ppm、水(E)の含有量が該共重合体ケン化物(A)100重量部に対して10～140重量部であることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物。

【請求項2】 請求項1記載のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物を溶融押出してなることを特徴とする成形物。

【請求項3】 請求項2記載の成形物を含水率5～50重量%で延伸してなることを特徴とする成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)を主剤とするEVOH組成物及び該EVOH組成物からの成形物、特にフィルム等の成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、EVOHフィルムは、そのガスバリアー性を生かして、各種包装用途に多用されている。かかるEVOHフィルムの製造法としては、EVOH(ペレット)を溶融押出機等によりフィルム状に成形し、更に1軸或いは2軸に延伸するのが一般的であるが、該製造法によっては、得られたEVOHフィルムにダイラインやフィッシュアイ等が生じたり、或いは透明性に劣ったりすることも多く、又、製造中にゲルや目やニ等が発生しロングラン成形が困難となり、実用に供するのが難しくなる。かかる対策として、本出願人は、EVOHに水を含有せしめてなる樹脂組成物を用いることを提案した(特願平8-313050号)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者が詳細に検討した結果、上記技術ではフィッシュアイの低減は認められるものの、長時間の連続運転におけるEVOH成形物の外観及び品質の安定性については改善の余地が残るものであり、技術の高度化と多様化に伴い、更にロングラン性に優れ、スジやフィッシュアイや着色のない、透明性に優れた外観の良好なEVOH成形物(フィルム、シート、等)が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者はかかる

る事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、エチレン含有量5～60モル%、ケン化度90モル%以上のEVOH(A)、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)、水(E)を含有してなり、かつ、該EVOH(A)に対して、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)の含有量が金属換算で5～300ppm、酢酸(C)の含有量が500ppm以下、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)の含有量がリン酸根換算で5～300ppm、水(E)の含有量が該EVOH(A)100重量部に対して10～140重量部であるEVOH組成物が、上記の課題を解決するものであることを見出し本発明を完成するに至った。本発明において、上記EVOH組成物を溶融押出して成形物、特にフィルム、シートとすることが好ましい。

【0005】又、本発明では、上記EVOH組成物を溶融押出して得られた成形物、特にフィルム、シートを含水率5～50重量%で延伸することも好ましく、フィルム外観の優れた成形物が得られるのである。即ち、本発明は、膜厚が均一で透明性やガスバリアー性、スジ、フィッシュアイの低減等に優れた外観の良好なEVOH組成物の成形物(フィルム、シート等)を得ることができるのである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明のEVOH(A)としては、エチレン含量5～60モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～55モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上、好ましくは95モル%以上のものが好適に用いられ、エチレン含量が5モル%未満では耐水性が不十分となり、一方60モル%を越えるとガスバリアー性が低下して好ましくない。又、ケン化度が90モル%未満では耐水性が不十分となって好ましくない。

【0007】又、該EVOH(A)は更に少量のプロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、不飽和カルボン酸又はその塩・部分アルキルエステル・完全アルキルエステル・ニトリル・アミド・無水物、不飽和スルホン酸又はその塩、ビニルシラン化合物、塩化ビニル、スチレン等のコモノマーを含んでいても差し支えない。又、本発明の範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化等「後変性」にされても差し支えない。

【0008】アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸バリウム、酢酸ベリリウム等が挙げられるが、好ましくは酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムが採用される。又、これらは単独又は併用することもできる。該アルカリ金属及び/又

はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)の含有量は、EVOH(A)に対して金属換算で5~300ppm、好ましくは10~270ppm、更に好ましくは20~250ppmである。該酢酸塩(B)の含有量が5ppm未満では本発明の効果を得ることができず、一方、300ppmを越えると樹脂の熱分解が起こりやすくなり成形物のスジと着色が大きくなる。

【0009】又、酢酸(C)の含有量は、EVOH(A)に対して500ppm以下、好ましくは20~400ppm、更に好ましくは30~300ppmであることが必要である。かかる含有量が500ppmを越えるとロングラン成形性が低下して本発明の効果を達成することができない。

【0010】リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)の含有量は、EVOH(A)に対してリン酸根換算で5~300ppm、好ましくは10~200ppm、更に好ましくは10~150ppmであることが必要である。かかる含有量が5ppm未満では本発明の効果を得ることができず、一方300ppmを越えると成形物にフィッシュアイが多発して外観不良となる。

【0011】ここで、アルカリ金属のリン酸水素塩(D2)としては、リン酸一水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸二水素カリウム等が例示されるが、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウムがより好適に用いられる。

【0012】更に、本発明では、酢酸(C)とアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)の重量比((C)/(B))が0.01~10、好ましくは0.05~5であることが望まれる。かかる値が0.01未満では成形物の着色が大きくなり、10を越えるとロングラン成形性が低下することとなり好ましくない。又、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)とアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)の重量比((D1)又は(D2)/(B))が0.01~5、好ましくは0.03~3であることが望まれる。かかる値が0.01未満では成形物の着色が大きくなり、10を越えるとフィッシュアイが多発して外観不良となり好ましくない。

【0013】本発明においては、上記の如くEVOH(A)、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)及び水(E)を含有させてEVOH組成物を得るが、かかる水(E)の含有量はEVOH(A)100重量部に対して10~140重量部、好ましくは15~120重量部、更に好ましくは20~100重量部である。水(E)の含有量が10重量部未満では押出成形温度を上げる必要がありロングラン成形性が低下するばかりでなく、均一な延伸が困難となり、逆に140重量部を越えると押出機中で樹脂と水分

の一部分離が起こり押出が不安定になる。

【0014】EVOH組成物の製造方法は特に制限はなく、要はEVOH(A)、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)及び水(E)を上記の範囲内で含有されるようにすればよく、例えば、①EVOH(A)の粉末、ペレット、粒状物にアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)及びリン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)を任意の形態にして混合し、水(E)を混合する方法、②EVOH(A)製造時の任意の段階、即ち重合時、ケン化時、後処理時、乾燥時の任意の段階でアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)及びリン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)を所定量含有させ、EVOHの製造後に水(E)を混合する方法、③EVOH(A)と水(E)を混合攪拌してあるいは蒸気を吹き込んで吸水させた後アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)及びリン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)を混合する方法、④EVOH(A)の水/メタノール混合液を凝固液槽中に押出して多孔性の含水EVOH成形物を得た後、水中でアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)及びリン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)を含浸させて、上記範囲の含水量まで乾燥する方法、等の方法が挙げられる。但し、これらに限定されることはない。

【0015】又、EVOH(A)の製造時に若干のメタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールとともに含水させておくことも可能である。この際、少量のエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の可塑剤を含んでいても差し支えない。エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の可塑剤の含有量は0.2~10重量%程度が適当である。又、酸化防止剤、滑剤、ハイドロタルサイト類、帯電防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、無機・有機充填材、抗菌剤等を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することができる。

【0016】かくして本発明のEVOH組成物が得られる。該EVOH組成物は次いで溶融押出機に供されて成形物に溶融成形される。フィルムの場合、かかる成形時の条件としては、特に限定されないが、通常はノンベント、スクリュタイプ押出機を用い溶融温度40~150℃で押出製膜される。製膜されたフィルム中に均一な分布で水を残留させる為に、圧縮比2.0~4.0のスクリュを用いることが好ましい。

【0017】上記の方法で得られたフィルム状のEVOH組成物の成形物は、必要に応じて次いで延伸に供されるのであるが、かかる延伸時(延伸直前)のEVOH組成物の成形物の含水率を5~50重量%、好ましくは7

～45重量%、更に好ましくは10～40重量%に調整することも重要で、かかる含水率が5重量%未満では延伸斑を生じやすく、破断の原因ともなり、逆に50重量%を越えると十分な延伸配向によるガスバリアー性と強度の改善効果が得られず、好ましくない。かかる含水率の調整方法としては、特に限定されず、製膜直後に調湿操作を加えることもできる。

【0018】延伸については、1軸延伸法、2軸延伸法（同時、逐次）等があり、特に限定されないが、本発明は、特に逐次2軸延伸法における第1次（MD方向）延伸に効果的であり、かかる延伸方法について詳細に説明する。

【0019】上記の含水率が調整されたフィルム状のEVOH組成物の成形物は、第1次（MD方向）延伸工程に供される。かかる第1次（MD方向）延伸は、公知の方法を利用することができ、上記の成形物を40～100℃の条件下で縦方向に1.5～8倍に延伸するのである。かかる第1次（MD方向）延伸の処理後の含水率は0.5～45重量%、好ましくは1～40重量%にすることが望ましく、0.5重量%未満では第2次（TD方向）延伸での延伸斑が生じ、同時の延伸倍率まで延伸することが困難となり、逆に45重量%を越えると第1次の延伸配向効果が期待できず、ガスバリアー性、強度の改善効果が少なくなつて好ましくない。かかる含水率の調整方法としては予熱ロールの温度と時間、第1次（MD方向）延伸の温度と延伸速度等により行うことができる。

【0020】上記の第1次（MD方向）延伸されたEVOH組成物フィルムは、続いて第2次（TD方向）延伸工程で横方向の延伸に供されるのであるが、かかる工程においては、公知の方法を利用することができ、上記のEVOH組成物フィルムを60～140℃の条件下で横方向に1.5～8倍に延伸するのである。通常は、フィルム両耳部をクリップではさむテンター方式で行われる。本条件以外ではクリップ部、クリップクリップ間及びフィルム巾方向の中間部でのいずれかの破断が生じ、目標の延伸フィルムを得ることは極めて困難である。又、通常は更に熱固定を行う。熱固定とは緊張下に温度120～200℃で数秒ないし数分間フィルムを加熱することで、更に熱固定後のフィルムに柔軟性と寸法安定性を付与するために、含水率が0.3～3重量%、好ましくは0.5～2重量%程度になるまでフィルムを調湿してもよい。

【0021】かくしてEVOH（A）、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酢酸塩（B）、酢酸（C）、リン酸（D1）又はアルカリ金属のリン酸水素塩（D2）及び水（E）を特定量含有してなるEVOH組成物は、溶融押出により、ロングラン性に優れ、スジやフィッシュアイ、着色のない、透明性に優れた外観の良好な成形物を得ることができるのである。

【0022】本発明で得られたEVOH組成物の成形物（フィルム、シート等）は、単層のみならず、かかるフィルムを少なくとも一層とする積層体として実用に供されることが多い。該積層体の製造に当たっては、本発明の製造法により得られたフィルム、シート等の成形物の層の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、該成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエチレンイミン系化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

【0023】かかる他の基材フィルムとしては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、EVOH等が挙げられ、更には、紙、金属箔、1軸又は2軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿糸、木質面なども使用可能である。

【0024】積層体の層構成としては、EVOHフィルムの層をI（I1, I2, ...）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をII（II1, II2, ...）とすると、フィルム、シート状であれば、I/IIの二層構造のみならず、II/I/II、I/II/I、II/I2/II、I/II1/II2、II2/II1/I/II1/II2など任意の組合せが可能である。

【0025】かくして、本発明のEVOH組成物の成形物（フィルム、シート等）やその積層体は、その特性、即ち外観特性、ガスバリアー性等に優れるため、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用である。

【0026】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を意味する。

実施例1

エチレン含量40モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の40%メタノール溶液1000部を耐圧反応器に入れ、攪拌しながら110℃に加熱した。続いて水酸化ナトリウムの6%メタノール溶液40部及びメタノール2

500部を連続的に仕込むと共に副生する酢酸メチル及び余分のメタノールを系から留出させながら2.5時間ケン化反応を行い、酢酸ビニル成分のケン化度99.0モル%のEVOH(A)を得た。

【0027】ケン化終了液に30%含水メタノールを450部仕込みながら余分のメタノールを留去させ、水/メタノール溶液を製造した。前記のEVOH(A)の水/メタノール混合液を水/メタノール(混合比9/1)凝固液槽(巾100mm、長さ4000mm、深さ100mm)にストランド状に押出した。凝固終了後、凝固液槽の端部に付設された引き取りローラーを経て、ストランド状物をカッターで切り離し、白色、多孔性のペレットを製造した。

【0028】次に、該ペレット100部を0.1%酢酸水溶液300部に浸漬し、30℃で1時間攪拌して洗浄を2回繰り返した。該スラリーをろ別した後、得られたペレットを0.1%酢酸、0.015%酢酸カリウム、0.01%酢酸マグネシウム、0.007%リン酸二水素ナトリウムを含む水溶液300部と混合し、30℃で1時間攪拌した後、ろ別し、EVOH(A)100部に

対して水70部となるように乾燥した。

【0029】かくして得られたEVOH組成物はエチレン含有量40モル%、ケン化度99.0%のEVOH(A)と該EVOH(A)に対して酢酸の含有量が100ppm、酢酸カリウムの含有量が150ppm(カリウム換算で60ppm)、酢酸マグネシウムの含有量が105ppm(マグネシウム換算で18ppm)、リン酸二水素ナトリウムの含有量が65ppm(リン酸根換算では50ppm)、酢酸とアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.4、リン酸二水素ナトリウムとアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.25、水の含有量が該EVOH(A)100部に対して70部の組成物であった。

【0030】尚、アルカリ金属、アルカリ土類金属の定量法は以下の通りであった。乾燥した試料約80gを精秤し、そのうちの約10gを恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化した。次にガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼いた。約400℃の電気炉内に前記の白金蒸発皿を入れ、磁性ルツボ蓋で大半を覆い、700℃まで徐々に昇温した。700℃に3時間保持して完*

スクリー内径	40mm
L/D	28
スクリー圧縮比	3.2
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	450mm
押出温度	C1: 110℃、 H: 110℃
	C2: 120℃、 D: 110℃
	C3: 100℃、
	C4: 100℃

【0035】長時間(4日間及び10日間)連続運転時※50%のEVOH組成物フィルムの外観について下記の項目を

*全灰下させた。白金ルツボに特級塩酸2ml及び純水3mlを入れ、電熱器で加熱して溶解した。上記溶液を50mlメスフラスコに純水で流し込み、更に標線まで純水を追加して原子吸光分析用の試料とした。

【0031】別途、調製した標準液(アルカリ金属又はアルカリ土類金属1ppm、塩酸約0.5N)を対照液として原子吸光度の測定を行い、吸光度の比率からアルカリ土類金属の量を定量した。測定条件は次の通りである。

装 置: 日立180-30形 原子吸光/炎分光光度計

フレーム: アセチレン-空気

【0032】又、リン酸、アルカリ金属のリン酸水素塩の定量法は以下の通りであった。JIS K-0102に準じモリブデン青(アスコルビン酸)吸光光度法によった。但し、試料の調製は次の手順によった。

1. 試料1gを精秤し、300mlのケルダールフラスコに投入する。

2. 純水約5mlを加え、濃硫酸約15mlを徐々に滴下する。

3. ケルダールフラスコをヒーターで加熱し、乾固直前まで水と硫酸を除去する。

4. 冷却後、濃硫酸約5mlを追加し、ケルダールフラスコの口を漏斗で覆い、再び加熱する。

【0033】5. 白煙がケルダールフラスコ内に充満し始めた後、濃硫酸数滴を徐々に加え、ケルダールフラスコ内が、NO_xガスで茶褐色を呈した後、硝酸の滴下を中止し、白煙に置換されるまで加熱を続ける。加熱下の硝酸滴下操作を数回、繰り返す。

6. ケルダールフラスコ内の溶液が無色〜黄緑色透明を呈した後硝酸の滴下を中止し、溶液中の残硝酸及び残水分を追い出す。

7. ケルダールフラスコの口を覆った漏斗を取り外し、残量2〜3mlになるまで強熱して硫酸を追い出す。

◎別に(試料)を加えない空試験も同時に実施する。

【0034】そして、該EVOH組成物をTダイを備えた単軸押出機に供給し、厚さ120μmのEVOH組成物フィルムの成形を行った。単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした。

評価した。

(フィルム外観)

⑩スジ

スジの有無を下記の基準で評価した。

○・・・スジは認められなかった。

△・・・スジが僅かに認められるが、実用上問題なし。

×・・・スジが多発し、実用上使用困難であった。

【0036】⑪フィッシュアイ

フィッシュアイの有無を下記の基準で評価した。

○・・・0～3個/100cm² (フィルムサイズ; 100cm×10cm)

△・・・4～20個/100cm²

×・・・21個以上/100cm²

【0037】⑫着色

着色の有無を下記の基準で評価した。

○・・・着色は認められなかった。

△・・・黄着色が僅かに認められた。

×・・・黄着色が大で実用上使用困難であった。

【0038】次いで、上記の成形で得られたEVOH組成物フィルム(含水率35%)を原反として、連続的に下記の条件で逐次2軸延伸、熱固定及び調湿を行って、EVOH組成物延伸フィルムを得た。

【0039】[第1次延伸(縦延伸)条件]

延伸機	ロール式1次延伸機
延伸ロール温度	70℃
縦方向延伸倍率	2.0倍
延伸後の膜厚	60μm
延伸後の含水率	30%

【0040】[第2次延伸(横延伸)条件]

延伸機	テンター式2軸延伸機
延伸温度	110℃
横方向延伸倍率	3.0倍
延伸後の膜厚	20μm
延伸後の含水率	2%

【0041】[熱固定条件]

温度	160℃
時間	3秒

【調湿条件】

20℃、65%RH下に7日放置

調湿後の含水率 2.5%

得られたEVOH組成物(2軸)延伸フィルムについて、上記と同様の評価を行った。

【0042】実施例2

実施例1において、エチレン含有量が35モル%、ケン化度が99.8モル%のEVOH(A)を用い、酢酸、酢酸カリウム、リン酸二水素ナトリウムを含む水溶液で処理し、該EVOH(A)に対して酢酸の含有量を150ppm、酢酸カリウムを300ppm(カリウム換算で120ppm)、リン酸二水素ナトリウムの含有量を50ppm(リン酸根換算では40ppm)、酢酸とア

ルカリ金属の酢酸塩の重量比が0.5、リン酸二水素ナトリウムとアルカリ金属の酢酸塩の重量比が0.17、該EVOH(A)100部に対して水を34部となるように含有せしめた以外は同様に行って、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は22%、第1次延伸後の水分率は20%、第2次延伸後の水分率は0.6%、調湿後の含水率は2.5%であった。

【0043】実施例3

実施例1において、エチレン含有量が28モル%、ケン化度が98.6モル%のEVOH(A)を用い、酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、リン酸を含む水溶液で処理し、該EVOH(A)に対して酢酸の含有量を80ppm、酢酸ナトリウムを180ppm(ナトリウム換算で50ppm)、酢酸カルシウムを400ppm(カルシウム換算で100ppm)、リン酸の含有量を90ppm(リン酸根換算では87ppm)、酢酸とアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.14、リン酸とアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.16、該EVOH(A)100部に対して水を55部となるように含有せしめた以外は同様に行って、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は33%、第1次延伸後の水分率は28%、第2次延伸後の水分率は1.5%、調湿後の含水率は2.8%であった。

【0044】実施例4

実施例1において、エチレン含有量が35モル%、ケン化度が99.8モル%のEVOH(A)を用い、酢酸、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、リン酸二水素ナトリウムを含む水溶液で処理し、該EVOH(A)に対して酢酸の含有量を220ppm、酢酸カリウムを50ppm(カリウム換算で20ppm)、酢酸カルシウムを240ppm(カルシウム換算で60ppm)、リン酸二水素ナトリウムの含有量を25ppm(リン酸根換算では20ppm)、酢酸とアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.76、リン酸二水素ナトリウムとアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.09、該EVOH(A)100部に対して水を34部となるように含有せしめた以外は同様に行って、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は22%、第1次延伸後の水分率は20%、第2次延伸後の水分率は0.6%、調湿後の含水率は2.5%であった。

【0045】比較例1

実施例1において、EVOH(A)を酢酸、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、リン酸二水素ナトリウムを含む水溶液で処理することなく、EVOH(A)100部に

対して水を70部となるように含有せしめた以外は同様に、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は35%、第1次延伸後の水分率は30%、第2次延伸後の水分率は2%、調湿後の含水率は2.5%であった。

【0046】比較例2

実施例1において、EVOH(A)に対して酢酸を800ppm、酢酸カリウムを150ppm(カリウム換算で60ppm)、酢酸マグネシウムを105ppm(マグネシウム換算で18ppm)、リン酸二水素ナトリウムを65ppm(リン酸根換算で50ppm)、酢酸とアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が3.1、リン酸二水素ナトリウムとアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.25、EVOH(A)100部に対して水を70部となるように含有せしめた以外は同様に、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は35%、第1次延伸後の水分率は30%、第2次延伸後の水分率は2%、調湿後の含水率は2.5%であった。

【0047】比較例3

実施例1において、EVOH(A)に対して酢酸を100ppm、酢酸カリウムを5ppm(カリウム換算で2ppm)、酢酸マグネシウムを6ppm(マグネシウム換算で1ppm)、リン酸二水素ナトリウムを65ppm(リン酸根換算で50ppm)、酢酸とアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が9.1、リン酸二水素ナトリウムとアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が5.9、EVOH(A)100部に対して水を70部となるように含有せしめた以外は同様に、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は35%、第1次延伸後の水分率は30%、第2次延伸後の水分率は2%、調湿後の含水率は2.5%であった。

【0048】比較例4

実施例1において、EVOH(A)に対して酢酸を100ppm、酢酸カリウムを630ppm(カリウム換算で250ppm)、酢酸マグネシウムを900ppm(マグネシウム換算で152ppm)、リン酸二水素ナトリウムを65ppm(リン酸根換算で50ppm)、酢酸とアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.07、リン酸二水素ナトリウムとアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.04、EVOH(A)100部に対して水を70部となるように含有せしめた以外は同様に、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は35%、第1次延伸後の水分率は30%、第2次延

伸後の水分率は2%、調湿後の含水率は2.5%であった。

【0049】比較例5

実施例1において、EVOH(A)に対して酢酸を100ppm、酢酸カリウムを150ppm(カリウム換算で60ppm)、酢酸マグネシウムを105ppm(マグネシウム換算で18ppm)、リン酸二水素ナトリウムを4ppm(リン酸根換算で3ppm)、酢酸とアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.4、リン酸二水素ナトリウムとアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.02、EVOH(A)100部に対して水を70部となるように含有せしめた以外は同様に、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は35%、第1次延伸後の水分率は30%、第2次延伸後の水分率は2%、調湿後の含水率は2.5%であった。

【0050】比較例6

実施例1において、EVOH(A)に対して酢酸を100ppm、酢酸カリウムを150ppm(カリウム換算で60ppm)、酢酸マグネシウムを105ppm(マグネシウム換算で18ppm)、リン酸二水素ナトリウムを520ppm(リン酸根換算で410ppm)、酢酸とアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が0.4、リン酸二水素ナトリウムとアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩の重量比が2.0、EVOH(A)100部に対して水を70部となるように含有せしめた以外は同様に、EVOH組成物フィルム及びEVOH組成物延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。この時のEVOH組成物フィルムの含水率は35%、第1次延伸後の水分率は30%、第2次延伸後の水分率は2%、調湿後の含水率は2.5%であった。

【0051】

比較例7実施例1において、水を5部とした以外は同様に、120℃では樹脂が溶融せずに押出不可であったので、190℃で成形した。又、延伸処理において、第2次延伸時にフィルムの破断が生じ、安定した延伸が不可能で、延伸フィルムを得ることができなかった。

【0052】比較例8

実施例1において、水を200部とした以外は同様に、EVOH組成物フィルム(原反フィルム)の成形時において、バレルのフィールド部に水が析出し、吐出不安定となり、膜厚が不均一な延伸用原反フィルムしか得られなかったが、実施例1と同様に連続的に延伸処理を行った。

【0053】比較例9

実施例1において、水を含有させなかった以外は同様に、120℃では樹脂が溶融せずに押出不可であったので、210℃で成形した。又、延伸処理にお

いて、第2次延伸時にフィルムの破断が生じ、安定した延伸が不可能で、延伸フィルムを得ることができなかった。実施例及び比較例の評価結果を表1、2に示す。 *

*【0054】

【表1】

(EVOH組成物フィルム(原反フィルム))

	4日間連続運転時			10日間連続運転時		
	フィルム外観			フィルム外観		
	①スジ	②フィッシュアイ	③着色	①スジ	②フィッシュアイ	③着色
実施例1	○	○	○	○	○	○
" 2	○	○	○	○	○	○
" 3	○	○	○	○	○	○
" 4	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	○	△	×	○
" 2	△	△	○	×	×	○
" 3	○	○	○	△	×	○
" 4	×	○	×	×	○	×
" 5	○	○	○	△	×	○
" 6	○	×	○	○	×	○
" 7	×	○	○	×	×	△
" 8	×	○	○	×	○	○
" 9	×	×	○	×	×	△

【0055】

※ ※【表2】

(EVOH組成物延伸フィルム)

	4日間連続運転時			10日間連続運転時		
	フィルム外観			フィルム外観		
	①スジ	②フィッシュアイ	③着色	①スジ	②フィッシュアイ	③着色
実施例1	○	○	○	○	○	○
" 2	○	○	○	○	○	○
" 3	○	○	○	○	○	○
" 4	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	○	△	×	○
" 2	○	△	○	×	×	○
" 3	○	○	○	△	×	○
" 4	×	○	×	×	○	×
" 5	○	○	○	△	×	○
" 6	○	×	○	○	×	○
" 7	延伸フィルムは得られなかった。					
" 8	×	○	○	×	○	○
" 9	延伸フィルムは得られなかった。					

【0056】

★バリヤー性はもとより、長時間の連続成形においてもス

【発明の効果】本発明は、EVOH(A)、特定量のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酢酸塩(B)、酢酸(C)、リン酸(D1)又はアルカリ金属のリン酸水素塩(D2)、水(E)を含有してなるため、溶融成形時のロングラン性に非常に優れ、更にガス★

ジ、フィッシュアイ、着色のないフィルム外観や透明性に優れた成形物を得ることができ、又、本発明の成形物(フィルム、延伸フィルム等)を少なくとも1層とした多層積層体は、食品や医薬品、農薬品、工業薬品等の包装用材料として非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

//C08K 13/02

3:32

5:098

5:09

3:18)

B29K 29:00

B29L 7:00